Über

Oxyphosphazo-Verbindungen

höherer Homologen der aromatischen Reihe

und

einige Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Rudolf Securius

aus

Goldberg i. M.

ACAD.
MEDIC.
BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1898.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Einleitung

Oxyphosphazo-Verbindungen wurden von A. Michaelis Körper genannt, welche als Endprodukt der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die salzsauren Salze der primären aromatischen Amine entstehen. Dieselben sind von A. Michaelis und dessen Schülern Otto[1], Höfker[2] und Silberstein[3] dargestellt und haben im allgemeinen folgende Formel:

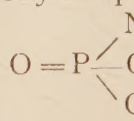
$$O = P\begin{matrix}\diagup NHR \\ \diagdown NR.\end{matrix}$$

Die N-Oxychlorphosphine des Anilins und der Toluidine wurden zuerst von A. Michaelis und Schulze[4] durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die salzsauren Salze der entsprechenden Amine dargestellt. Es entstanden so hintereinander die Verbindungen von den allgemeinen Formeln

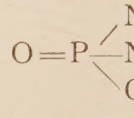
---

[1]) Otto, Inaug.-Diss. Rostock 1885.
[2]) Höfker, Inaug.-Diss. Rostock 1895.
[3]) Silberstein, Inaug.-Diss. Rostock 1896.
[4]) Ber. 26, 2937. 27, 2572.

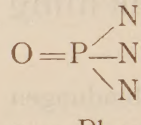
1. Primäre N-Oxychlorphosphine:



2. Sekundäre N-Oxychlorphosphine:

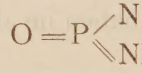


während die tertiären Phosphinoxyde:

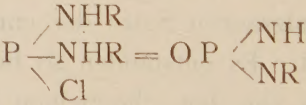


durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die reinen Amine entstehen.

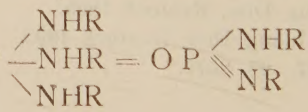
Bei längerem Erhitzen des Phosphoroxychlorids mit salzsaurem Amin gelangte man schliesslich zu Körpern von der Formel:



welchen A. Michaelis wie schon gesagt den Namen Oxyphosphazo-Körper gab und welche man sich entstanden denken kann, einerseits aus den sekundären N-Oxychlorphosphinen durch Abspaltung von Salzsäure nach der Formel:



andererseits auch aus den tertiären Phosphinoxyden durch Abspaltung eines Moleküls Amin:



Ihre Darstellung im Grossen gelingt leicht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf trockene salzsaure Salze mit Hülfe von Xylol als Verteilungsmittel. Jede Spur von Feuchtigkeit ist sorgfältig zu vermeiden, da dadurch die Ausbeute bedeutend beeinträchtigt wird; es ist daher empfehlenswert, alle zur Verwendung gelangenden Gefässe vorher im Trockenschrank zu trocknen.

Der chemische Vorgang ist folgender:

$$2\,RNH_2\,HCl + POCl_3 = OP\begin{cases} NH_3 \\ NR \end{cases} + 5\,HCl.$$

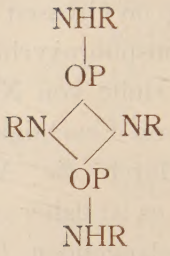
Die Oxyphosphazo-Verbindungen des Anilins und der o- und p-Toluidine wurden von Silberstein, diejenigen des Mesidins und Pseudocumidins von Höfker dargestellt.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis beschäftigte ich mich nun damit, einige dieser Verbindungen näher zu untersuchen und die Oxyphosphazokörper des m-Xylidin und p-Xylidin darzustellen, was keinerlei Schwierigkeiten machte.

Die Oxyphosphazo-Verbindungen können nach obiger Formel als Derivate des sogenannten Phosphamids von Gerhard[1] aufgefasst werden. Silberstein nahm jedoch schon an, dass sie komplexer Natur seien, wahrscheinlich die doppelte Molekulargrösse besässen und dann folgenden viergliedrigen Ring darstellen.

---

[1]) Ann. Chin. Phys. (3) 18. 188. Stockes Ber. 91. 465.



Eine Molekulargewichtsbestimmung liess sich leider nicht ausführen, da diese Verbindungen entweder garnicht oder nur sehr schwer lösslich sind.

Silberstein hat das grössere Molekulargewicht der Oxyphosphazokörper verschiedentlich zu beweisen gesucht. Auch ich wurde zu der Annahme eines Doppelmoleküls gezwungen bei der Darstellung der Äthyl- resp. Phenyl-Derivate, die nach den Analysen folgende Formel zeigten:

$$\left(O=P\begin{matrix}NHR\\NR\end{matrix}\right)_2 C_2H_5OH$$

oder:

$$\left(O=P\begin{matrix}NHR\\NR\end{matrix}\right)_2 C_6H_5OH$$

Körper von obiger Zusammensetzung entstanden, wenn man ein Molekül Natriumäthylat beziehungsweise Phenol auf ein Doppel-Molekül des Oxyphosphazokörpers einwirken liess. Wandte man jedoch zwei Moleküle Phenol und ein Doppel-Molekül des Oxyphosphazokörpers an, so entstanden zwei Moleküle einer Verbindung, die sich als Ester der sekundären N-Phosphinsäure ergab.

Den Äthylester der sekundären N-Phosphinsäure auf ähnliche Weise zu gewinnen, gelang mir nicht.

Dies befestigt wohl auch die Annahme eines Doppelmoleküls im Oxyphosphazokörper.

Von den sekundären Anilin- und o- und p-Toluidin-N-oxychlorphosphinen stellte ich die Äthylderivate dar, indem ich das eine noch vorhandene Chloratom durch Alkoholreste ersetzte. Dies gelang durch Kochen derselben mit einer alkoholischen Lösung von Natriumakoholat. So erhielt ich luftbeständige, schon krystallisierende Körper, die sich nach folgender allgemeinen Formel bildeten:

$$O=P\begin{cases}NHR\\NHR\\Cl\end{cases} + NaOC_2H_5 = OP\begin{cases}NHR\\NHR\\OC_2H_5\end{cases} + NaCl.$$

Diese Ester der sekundären N-Phosphinsäure haben beinahe dieselbe prozentische Zusammensetzung wie die Äthylderivate der entsprechenden Oxyphosphazoverbindungen, so dass die Vermutung nahe lag, die Ester könnten auch entstehen durch Anlagerung von einem Molekül Alkohol an ein Molekül des Oxyphosphazokörpers. Ihre Schmelzpunkte und physikalischen Eigenschaften zeigten aber keine Identität: Der Übersicht halber stelle ich die Verbindungen der Toluidine hier neben einander.

Di-p-Toluidin-N-phosphinsäureäthylester.

$C_{16}H_{21}N_2O_2P$. Schmp. 196° C.

Rhombische Krystalle.

Äthylderivat des Oxyphosphazoparatoluoltoluids.

$C_{30}H_{36}N_4O_3P_2$. Schmp. 184° C.

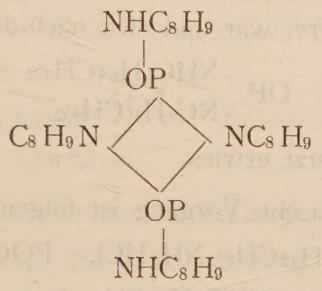
Kleine Schüppchen.

Di-o-toluidin-N-phosphinsäureäthylester.
$C_{16}H_{21}N_2O_2P$. Schmp. 237° C.
Lange Nadeln.

Äthylderivat des Oxyhhosphazoorthotoluoltoluids.
$C_{30}H_{36}N_4O_3P$. Schmp. 203° C.
Verfilzte Nädelchen.

Experimenteller Teil.

Oxyphosphazometaxylolmetaxylidid.



Zwei Moleküle trockenes, staubförmiges salzsaures m-Xylidin, welches ich durch Einleiten von trockner Salzsäure in ätherische m-Xylidin-Lösung dargestellt hatte, wurden mit einem Molekül Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler unter Anwendung von einer geringen Menge käuflichen Xylols als Verteilungsmittel 48 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei Salzsäure-Entwickelung wahrgenommen wurde. Später erhitzte ich auf dem Ölbade einige (3) Stunden bis 180° C., wobei wiederum Salzsäure-Abspaltung stattfand. Um die Temperatur des Kolbeninhalts noch mehr erhöhen zu können, destillierte ich nun das als Verteilungs-

mittel angewandte Xylol ab und erhitzte den Rückstand nochmals im Ölbade auf 180° C., bis keine Salzsäure-Entwickelung mehr bemerkbar war.

Nachdem dies erreicht, wurde der schmierige Rückstand in viel kaltes Wasser gegossen, worin er zu einer harzigen festen Masse erstarrte, abfiltriert, zuerst mit Wasser ausgekocht und dann zweimal am Rückflusskühler mit Alkohol und einmal mit Äther, bis die ablaufende Flüssigkeit vollkommen farblos erschien. Es hinterblieb ein amorphes Pulver, welches chlorfrei war und sich nach der Analyse als

$$OP\begin{cases}NHC_6H_3(CH_3)_2\\NC_6H_3(CH_3)_2\end{cases}$$

zusammengesetzt erwies.

Der chemische Vorgang ist folgender:

$$2\,C_6H_3(CH_3)_2NH_2HCl + POCl_3 =$$

$$OP\begin{cases}NHC_6H_3(CH_3)_2\\NC_6H_3(CH_3)_2\end{cases} + 5\,HCl$$

Das Oxyphosphazometaxylolmetaxylidid ist ein amorphes weisses Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in siedendem Xylol löst es sich schwer und scheidet sich beim Erkalten wieder als amorphes Pulver aus. Es wurde weder von Alkalien noch von konzentrierter Salzsäure angegriffen, von konzentrierter Schwefelsäure wurde es in Xylidin und Phosphorsäure gespalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 203° C.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Phosphorbestimmung.

0,2191 gr angewandter Substanz gaben 0,0848 gr $Mg_2 P_2 O_7$, entsprechend einem Gehalte von 10,81 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 10,84 %.	10,81 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1543 gr angewandter Substanz gaben bei einem Barometerstand von 752 mm und einer Temperatur von 15° C. 13 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 9,76 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,78 %.	9,76 %.

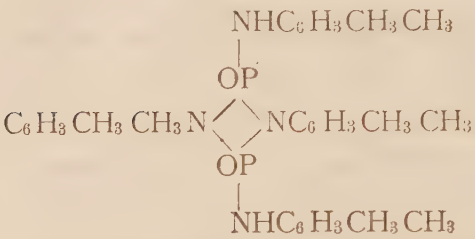
Kohlenstoffbestimmung:

Es sei hier gleich zu Anfang erwähnt, dass ich sämtliche Kohlenstoffbestimmungen nach dem Messingerschen Verfahren ausführte; nur so gelangte ich zu genügenden Resultaten. Bei zu lebhafter CO_2-Entwickelung verdünnte ich die Schwefelsäure mässig und verlängerte dann die Dauer des Erhitzens auf 6 Stunden.

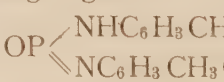
0,2082 gr angewandter Substanz ergaben 0,5148 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 67,42 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,13 %.	67,42 %.

Oxyphosphazoparaxylolparaxylidid.



Dieser Körper wurde analog der Meta-Verbindung dargestellt, indem ich 2 Moleküle trockenes, feinpulverisiertes salzsaures p-Xylidin mit einem Molekül Phosphoroxychlorid 48 Stunden am Rück flusskühler auf dem Wasserbade erhitzte. Auch hier wurde so viel Xylol als Verteilungsmittel angewandt, dass der Kolbeninhalt eine breiige Masse darstellte. Im Ölbade wurde die Temperatur langsam von 150° C. auf 200° C. gesteigert und solange erhitzt bis keine Salzsäure-Entwickelung mehr wahrgenommen wurde. Hierauf wurde das Xylol abdestilliert und der Kolbeninhalt nochmals für sich erhitzt. Die nun fest werdende Masse wurde wie beim Oxyphosphazometaxylolmetaxylidid mit Wasser, Alkohol und Äther ausgekocht. Es resultierte nun ein weisses Pulver, das nach der Analyse folgende Zusammensetzung ergab:



Das Oxyphosphazoparaxylolparaxylidid ist ein weisses, amorphes, luftbeständiges Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. In siedendem Xylol löst

es sich etwas, scheidet sich beim Erkalten aber wieder amorph aus.

Gegen verdünnte Säuren und Alkalien verhält es sich ebenso wie die Meta-Verbindung. Sein Schmelzpunkt lag bei 285° C.

Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Kohlenstoffbestimmung:

0,3825 gr angewandter Substanz ergaben 0,94 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 67,02 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,13 %.	67,02 %.

Stickstoffbestimmung:

0,2240 gr angewandter Substanz gaben bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur von 14° C. 19 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 10,06 % N.

Berechnet;	Gefunden:
N = 9,78 %	10,06 %.

Phosphorbestimmung:

0,2415 gr angewandter Substanz ergaben 0,099 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 11,44 % P.

Berechnet:	Gefunden;
P = 10,84 %.	11,44 %.

Oxyphosphazopseudocumidin.

$$O=P\begin{cases}NHC_6H_2CH_3CH_3CH_3\\ NC_6H_2CH_3CH_3CH_3.\end{cases}$$

Diesen schon von Höfker[1] dargestellten Körper

[1]) Höfker, Inaug.-Diss. Rostock 1895.

erhielt ich auf folgende Weise in einer Ausbeute zu 85 %.

Auf 4 Moleküle trockenes, staubförmiges salzsaures Pseudocumidin liess ich in einem Kolben ein Molekül Phosphoroxychlorid einwirken und benutzte soviel käufliches Xylol als Verteilungsmittel, dass der Kolbeninhalt eine breiige Masse darstellte. Diese wurde 50 Stunden auf dem Ölbade am Rückflusskühler auf 150° C. erhitzt. Nach dieser Zeit wurde das Xylol abdestilliert und noch so lange erhitzt, bis keine Salzsäure-Entwickelung mehr wahrzunehmen war.

Der Kolbeninhalt hatte sich nun in eine feste Masse verwandelt. Diese wurde im Mörser fein zerrieben und dann mit Wasser ausgekocht und aus viel Alkohol umkrystallisiert.

Es resultierten feine, weisse, seidenglänzende Nädelchen, die den Schmelzpunkt 217° C. zeigten.

Dianilin-N-Phosphinsäureäthylester.

$(C_6H_5NH)_2PO—OC_2H_5$.

In dem nach Silberstein[1] dargestellten Dianilin-N-oxychlorphosphin versuchte ich das eine noch vorhandene Chlor-Atom durch einen Äthylrest zu ersetzen. Dies gelang mir, indem ich in mit Alkohol verdünntes Natriumakoholat soviel Dianilin-N-oxychlorphosphin unter gelindem Erwärmen eintrug, als sich darin löste. Hierauf goss ich die noch

[1]) Silberstein, Inaug.-Diss. Rostock 1896.

warme Lösung in viel kaltes Wasser und schüttelte tüchtig um. Das hierbei sich abscheidende Pulver wurde abfiltriert, getrocknet, in Alkohol gelöst und daraus umkrystallisiert. Ich erhielt kleine, rein weisse, vollständig luftbeständige, glänzende Krystallschüppchen, welche den Schmelzpunkt 117° C. zeigten.

Der Körper hatte sich nach folgender Formel gebildet:

$$(C_6H_5NH)_2POCl + NaOC_2H_5 =$$
$$(C_6H_5NH)_2PO—OC_2H_5 + NaCl.$$

Das Waschwasser gab nach Ansäuern mit Salpetersäure mit salpetersaurem Silber deutliche Chlorreaktion.

Die Analysen ergaben folgende Daten:

Kohlenstoffbestimmung:

0,3940 gr angewandter Substanz ergaben 0,8748 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 60,56 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 60,87 %	60,56 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1036 gr angewandter Substanz gaben bei einem Barometerstand von 755 mm und einer Temperatur von 22° C. 9,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 10,31 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,14 %.	10,31 %.

Phosphorbestimmung:

0,3162 gr angewandter Substanz gaben 0,1244 gr $P_2Mg_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 10,99% P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 11,23 %.	10,99 %.

Der Äthylester des Dianilin-N-oxychlorphosphin ist unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol, Aceton und Xylol. Von verdünnten Säuren und Alkalien wurde es nicht angegriffen.

Di-p-toluidin-N-phosphinsäureäthylester.

$(C_6H_4CH_3NH)_2PO—OC_2H_5$.

Ähnlich wie beim Dianilin-N-oxychlorphosphin versuchte ich auch bei den Ditoluidin-N-oxychlorphosphinen das noch vorhandene Chloratom durch den Äthylrest zu ersetzen. Dies gelang mir folgendermassen:

5 gr metallisches Natrium wurden in 50 gr wasserfreiem Alkohol gelöst. In die noch warme Lösung trug ich allmählich 40 gr Di-p-toluidin-N-oxychlorphosphin ein. Die Bildung des Esters ging langsam vor sich und wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade befördert.

Nach etwa einer Stunde war die Reaktion beendet. Die noch warme Masse wurde in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich der gebildete Ester flockig ausschied. Derselbe wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildete wasserhelle, rhombische Krystalle, unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol, Essigsäure, Aceton und heissem Xylol.

Von verdünnten Säuren und Alkalien wurde er nicht angegriffen. Schmelzpunkt 196° C.

Der Körper hatte sich nach folgender Formel gebildet:

$$(C_6H_4CH_3NH)_2POCl + NaOC_2H_5 =$$
$$(C_6H_4CH_3NH)_2PO—OC_2H_5 + NaCl.$$

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

Kohlenstoffbestimmung:

0,1965 gr angewandter Substanz gaben 0,4573 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 63,46 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,15%.	63,46 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1652 gr angewandter Substanz gaben bei einer Temperatur von 16° C. und einem Barometerstand von 764 mm 13,2 ccm, entsprechend einem Gehalte von 9,36 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,21 %.	9,36 %.

Di-o-toluidin-N-phosphinsäureäthylester.

$$(C_6H_4CH_3NH)_2PO—OC_2H_5$$

Dieser Körper wurde in ganz analoger Weise wie der oben beschriebene gewonnen, indem man eine Lösung von Natriumäthylat in absolutem Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbade auf die berechnete Menge Di-o-toluidin-N-oxychlorphosphin einwirken liess. Der Darstellung stellten sich keinerlei Schwierigkeiten in den Weg. Das Äthylderivat des

Di-o-toluidin-N-oxychlorphosphins krystallisiert aus Alkohol in wunderschönen langen, seidenglänzenden weissen Nadeln. Schmelzpunkt 237° C. Es ist unlöslich in Äther und Wasser, löslich in Alkohol, Essigsäure und heissem Xylol. Von verdünnten Säuren und Alkalien wurde es nicht angegriffen. Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Kohlenstoffbestimmung:

0,2813 gr angewandter Substanz ergaben 0,6505 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 63,06 %.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,15 %	63,06 %.

Stickstoffbestimmung:

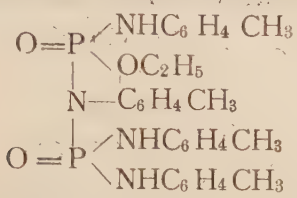
0,2193 gr angewandter Substanz gaben bei einer Temperatur von 14° C. und einem Barometerstand von 742 mm 18 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 9,42 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,21 %	9,42 %.

Silberstein stellte das Äthylderivat von Oxyphosphazobenzolanilid zuerst dar und nahm an, dass zu einem Doppelmolekül des Oxyphosphazobenzolanilids ein Molekül Alkohol hinzugetreten sei unter Lösung des viergliedrigen Ringes.

Ich beschäftigte mich nun noch mit der Darstellung der Äthylderivate vom Oxyphosphazoorthotoluoltoluid, um sie mit den oben beschriebenen Di-toluidin-N-phosphinsäureäthylestern zu vergleichen.

Äthylderivat des Oxyphosphazoparatoluoltoluids.



Dieser Körper wurde dargestellt, indem man in eine mässig erwärmte Auflösung von Natriumakoholat in wasserfreiem Alkohol allmählich soviel Oxyphosphazoparatoluoltoluid eintrug, als sich darin löste. Diese Lösung wurde in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Äthylderivat in Pulverform abschied. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich es in kleinen Schüppchen vom Schmelzpunkt 184° C.

In Wasser und Äther war es unlöslich. Von verdünnten Säuren und Alkalien wurde es nicht verändert.

Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Kohlenstoffbestimmung:

0,1962 gr angewandter Substanz ergaben 0,4592 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 63,86 % C.

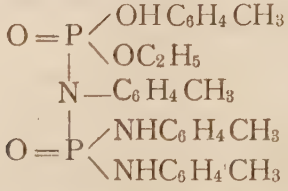
Berechnet:	Gefunden:
C = 64,06 %.	63,86 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1321 gr angewandter Substanz gaben bei 758 mm Barometerstand und 18° C. 11,5 ccm feuchten N = 10,02 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,96 %.	10,02 %.

Äthylderivat des Oxyphosphazoorthotoluoltoluids.



Die Darstellung war analog der oben beschriebenen, auch ging die Bildungsweise vor sich, indem zu einem Doppel-Molekül des Oxyphosphazoorthotoluoltoluid ein Molekül Alkohol hinzutrat, unter Lösung des viergliedrigen Ringes.

Der Körper zeigte ähnliche physikalische Eigenschaften, er war löslich in Alkohol und Eisessig und krystallisierte aus ersterem in Form kleiner Nädelchen. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien verhielt er sich wie die Para-Verbindung. Sein Schmelzpunkt lag bei 203° C.

Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Kohlenstoffbestimmung:

0,2351 gr angewandter Substanz ergaben 0,5537 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 64,22 % C.

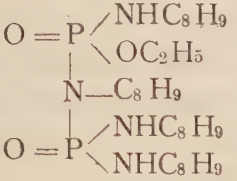
Berechnet:	Gefunden:
C = 64,06 %.	64,22 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1430 gr angewandter Substanz gaben bei einer Temperatur von 14° C. und einem Barometerstand von 739 mm 12,4 ccm feuchten N, entsprechend einem Gehalte von 9,93 % N.

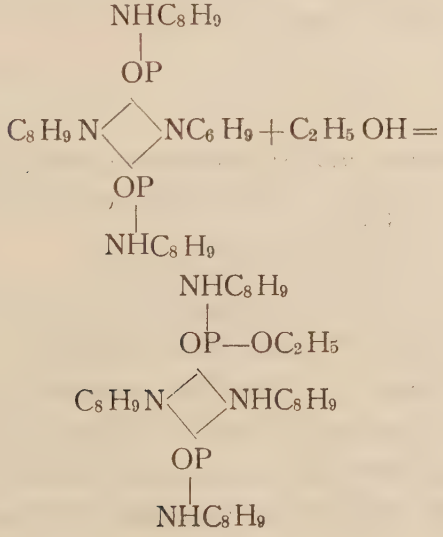
Berechnet:	Gefunden:
N = 9,96 %.	9,93 %.

Äthylderivat des Oxyphosphazometaxylolmetaxylidid.



Zu einer konzentrierten Auflösung von Natrium in absolutem Alkohol wurde allmählich so viel Oxyphosphazometaxylolmetaxylidid hinzugefügt, als sich bei schwachem Erwärmen löste. Diese Lösung wurde einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und dann in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich eine weisse, flockige Masse abschied. Diese wurde abgesaugt, ausgewaschen und aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert.

Die Analysen ergaben, dass zu zwei Molekülen des Oxyphosphazometaxylolxylidid ein Molekül Alkohol hinzugetreten war, also eine Bindung des viergliedrigen Ringes gelöst war:



Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Kohlenstoffbestimmung:

0,2319 gr angewandter Substanz ergaben 0,5600 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 66,01 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,02 %	66,01 %

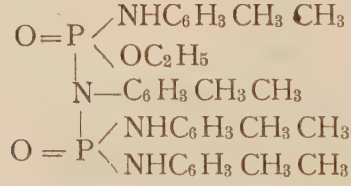
Stickstoffbestimmung:

0,2208 gr angewandter Substanz gaben bei einem Barometerstand von 740 mm und einer Temperatur von 140 C. 18 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 9,33 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,06 %	9,33 %

Der Körper krystallisiert in kleinen weissen Schüppchen vom Schmelzpunkt 152° C. Er ist in Alkohol und Eisessig löslich, in Äther und Wasser unlöslich. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird er nicht verändert.

Äthylderivat des Oxyphosphazo-p-xylol-p-xylidid.



Zu einer konzentrierten Auflösung von metallischem Natrium in absolutem Alkohol wurde allmählich soviel Oxyphosphazo-p-xylol-p-xylidid aufgelöst, als sich bei schwachem Erwärmen löste.

Diese Lösung wurde eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und dann in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich eine weisse flockige Masse abschied. Diese wurde abfiltriert, ausgewaschen und aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert.

Der Körper war analog der m-Verbindung entstanden, indem ein Molekül Alkohol zu einem Doppel-Molekül Oxyphosphazo-p-xylol-p-xylidid unter Lösung des viergliederigen Ringes hinzugetreten war.

Er krystallisiert in kleinen Schüppchen vom Schmelzpunkt 196° C., ist löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser. Von verdünnten Säuren und Alkalien wurde er nicht verändert.

Die Analysen ergaben folgende Daten:

Kohlenstoffbestimmung:

0,2312 gr angewandter Substanz gaben 0,5545 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 65,39 % C.

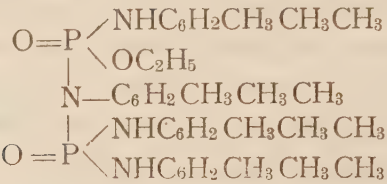
Berechnet:	Gefunden:
C = 66,02 %.	65,39 %.

Stickstoffbestimmung:

0,2445 gr angewandter Substanz gaben bei einem Barometerstand von 745 mm und einer Temperatur von 17° C. 20 ccm feuchten N, entsprechend einem Gehalte von 9,303 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,06 %.	9,303 %.

Äthylderivat des Oxyphosphazopseudohumidins.



Zu einer Auflösung von metallischem Natrium in absolutem Alkohol (1:12) wurde allmählich soviel Oxyphosphazopseudocumidin hinzugefügt, als sich darin löste. Diese Lösung wurde einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich eine weisse, flockige Masse abschied. Diese wurde abfiltriert, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Körper war entstanden, indem zu einem Doppel-Molekül Oxyphosphazopseudocumidin ein Molekül Alkohol hinzugetreten war, unter Lösung einer Bindung des viergliedrigen Ringes.

Das Äthylderivat des Oxyphosphazopseudocumidins stellte feine weisse Nadeln dar vom Schmelzpunkt 152° C. Es war löslich in Alkohol, Eisessig und heissem Xylol, unlöslich in Wasser und Äther. Von verdünnten Säuren und Alkalien wurde es nicht angegriffen.

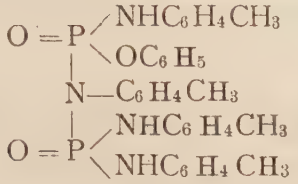
Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Kohlenstoffbestimmung:

0,2713 gr angewandter Substanz gaben 0,6703 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 67,39 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,65 %.	67,39 %.

Phenylderivat des Oxyphosphazoparatoluoltoluids.



Dieser Körper wurde auch dadurch erhalten, dass man soviel Oxyphosphazoparatoluoltoluid in wasserfreies Phenol bei Erwärmen im Ölbade auf 150° C. eintrug, als sich darin löste.

Die mit Alkohol versetzte Lösung wurde in viel Wasser eingetragen, und da keine Abscheidung, sondern nur eine Trübung wahrgenommen wurde, schüttelte ich die Flüssigkeit so lange, bis eine flockige Abscheidung erfolgte. Diese wurde abfitriert, getrocknet und aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Der Körper krystallisierte aus Alkohol in kleinen glänzenden Nädelchen. Schmelzpunkt 134° C.

Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Kohlenstoffbestimmung:

0,2137 gr angewandter Substanz gaben 0,5181 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 66,11 % C.

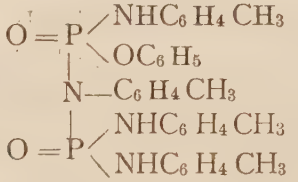
Berechnet:	Gefunden:
N = 66,88 %.	66,11 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1727 gr angewandter Substanz ergaben bei 750 mm Barometerstand und einer Temperatur von 16° C. 14 ccm feuchten N, entsprechend einem Gehalte von 9,31 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,18 %.	9,31 %.

Phenylderivat des Oxyphosphazoorthotoluoltoluids.



Dieser Körper wurde ganz analog der entsprechenden Para-Verbindung dargestellt. So erhielt ich schuppenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 186° C. Dieselben zeigten dieselben Eigenschaften wie die analogen Xylidin-Verbindungen.

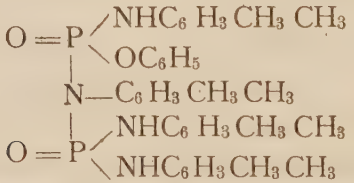
Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Kohlenstoffbestimmung:

0,3256 gr angewandter Substanz ergaben 0,7878 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 66,55 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,88 %.	66,55 %.

Phenylderivat des Oxyphosphazo-m-xylol-m-xylidid.



10 gr vollkommen wasserfreies frisch fraktioniertes Phenol wurden im Ölbade auf 150° C. erhitzt und

dann allmählich soviel Oxyphosphazo-m-xylol-m-xylidid hinzugefügt, als sich darin löste. Nach etwa einstündigem Erhitzen wurde zu der noch warmen Lösung etwas Alkohol hinzugefügt und diese in viel kaltes Wasser gegossen. Die sich abscheidende Masse wurde abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt so feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 156° C. Dieselben waren unlöslich in Äther und Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig und heissem Xylol.

Der Körper wurde von verdünnten Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Kohlenstoffbestimmung:

0,2765 gr angewandter Substanz gaben 0,6884 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 67,99 % C.

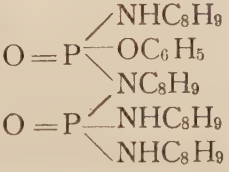
Berechnet:	Gefunden:
C = 68,47 %.	67,99 %.

Phosphorbestimmung:

0,3219 gr angewandter Substanz gaben 0,1086 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 9,41 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 9,31 %.	9,41 %.

Phenylderivat des Oxyphosphazoparaxylolparaxylidids.



10 gr wasserfreies, frisch fraktioniertes Phenol

wurden im Ölbade auf 150° C. erhitzt und dann in kleinen Portionen allmählich soviel Oxyphosphazo-paraxylolparaxylidid hinzugefügt, bis eine Reaktion nicht mehr wahrzunehmen war. Nach etwa einstündigem Erhitzen wurde zu der noch warmen Lösung Alkohol hinzugefügt und diese Lösung in viel kaltes Wasser gegossen. Die sich jetzt abscheidende flockige Masse wurde abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

Kohlenstoffbestimmung:

0,3216 gr angewandter Substanz gaben 0,8004 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 67,91 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,46 %.	67,91 %.

Stickstoffbestimmung:

0,2194 gr Substanz gaben bei einem Barometerstand von 760 mm und einer Temperatur von 23° C. 16 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 8,20 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,40 %.	8,20 %.

Phosphorbestimmung:

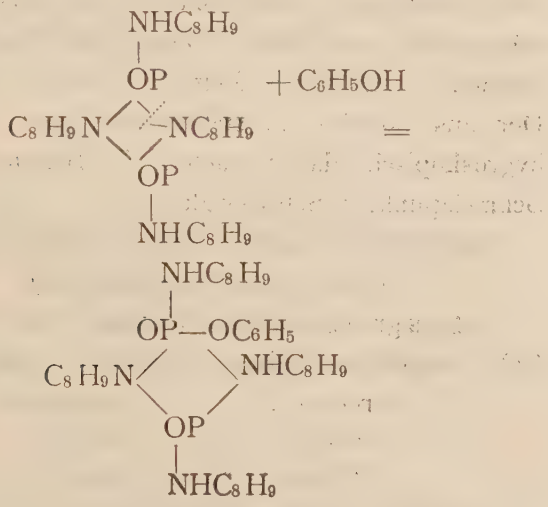
0,3848 gr Substanz ergaben 0,1225 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von 9,03 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 9,31 %.	9,03 %.

Das Phenylderivat des Oxyphosphazo-p-xylol-p-xylidids krystallisiert in kleinen seidenglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 213° C.

Es ist unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol, Aceton und heissem Xylol. Von verdünnten Säuren und Alkalien wurde es nicht verändert.

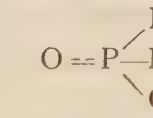
Der Körper war entstanden, indem zu einem Doppel-Molekül Oxyphosphazo-p-xylol-p-xylidid ein Molekül-Phenol hinzugetreten war, unter Lösung einer Bindung des viergliedrigen Ringes:



Bei allen diesen Verbindungen wirkte ein Molekül Phenol auf ein Doppel-Molekül des Phosphazokörpers ein. Ich versuchte nun auch Verbindungen gleicher Moleküle darzustellen und gelangte so zu den Di-Toluidin- resp. -Xylidin-N-phosphinsäurephenylestern.

Zur Darstellung verfuhr ich folgendermassen:

Di-p-Toluidin-N-phosphinsäurephenylester.



Ein Doppel-Molekül Oxyphosphazo-p-toluoltoluid wurde mit zwei Molekülen wasserfreien Phenols über freier Flamme zusammengeschmolzen. Der Phosphazokörper löste sich in dem Phenol auf, und man erhielt nach dem Erkalten eine glasige, durchscheinende, feste Masse. Diese wurde nochmals geschmolzen und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. — Der aus Alkohol krystallisirte Körper war sehr hygroskopisch, daher machte die Bestimmung des Schmelzpunktes Schwierigkeiten.

Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Kohlenstoffbestimmung:

0,1632 gr angewandter Substanz ergaben 0,4092 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 68,38 % C.

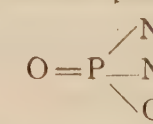
Berechnet:	Gefunden:
C = 68,18 %.	68,38 %.

Phosphorbestimmung:

0,4261 gr angewandter Substanz gaben 0,1296 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 8,49 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 8,80 %.	8,49 %.

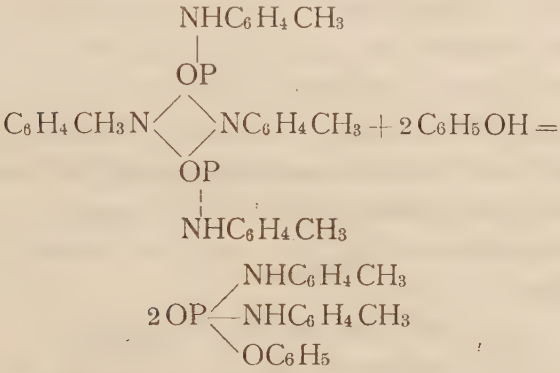
Di-o-Toluidin-N-phosphinsäurephenylester.



Diese Verbindung wurde analog der Para-Ver-

bindung dargestellt, indem ein Doppel-Molekül Oxyphosphazo-o-toluoltoluid mit zwei Molekülen Phenol auf freiem Feuer zusammengeschmolzen wurden. Zu der noch warmen Masse fügte ich Alkohol hinzu und filtrierte ab. Der Ester krystallisierte nun in schönen, glänzenden, festen Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 232° C. zeigten.

Der Körper war entstanden durch Aufnahme von 2 Molekülen Phenol in einem Doppel-Molekül Oxyphosphazo-o-toluoltoluid, unter Zerfall des viergliedrigen Ringes nach folgender Formel:



Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Kohlenstoffbestimmung:

0,2351 gr angewandter Substanz gaben 0,5911 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 68,56 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,18 %.	68,58 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1138 gr angewandter Substanz gaben bei einer Temperatur von 15° C. und einem Barometerstand

von 770 mm 7,5 ccm feuchten N, entsprechend einem Gehalte von 7,82 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,95 %.	7,82 %.

Di-m-Xylidin-N-phosphinsäurephenylester.

$$OP\begin{cases} NHC_6H_3CH_3CH_3 \\ NHC_6H_3CH_3CH_3 \\ OC_6H_5 \end{cases}$$

Ein Doppel-Molekül Oxyphosphazo-m-xylol-m-xylidin wurden mit zwei Molekülen Phenol über freier Flamme zusammengeschmolzen. Die resultierende Masse wurde in heissem Alkohol gelöst, woraus sich beim Erkalten ein mikrokrystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 132° C. abschied.

Der Körper hatte sich nach folgender Formel gebildet:

$$2\left(OP\begin{matrix} NHC_6H_3CH_3CH_3 \\ NC_6H_3CH_3CH_3 \end{matrix}\right) + 2C_6H_5OH =$$

$$2\left(OP\begin{cases} NHC_6H_3CH_3CH_3 \\ NHC_6H_3CH_3CH_3 \\ OC_6H_5 \end{cases}\right)$$

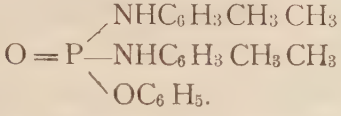
Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Kohlenstoffbestimmung:

0,1968 gr angewandter Substanz gaben 0,4990 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 69,20 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,47 %.	69,20 %.

Di-p-Xylidin-N-phosphinsäurephenylester.



Dieser Körper wurde in derselben Weise dargestellt wie der oben angegebene. Ich erhielt ein mikrokrystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 147° C.

Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Kohlenstoffbestimmung:

0,3216 gr angewandter Substanz gaben 0,8101 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 69,49 % C.

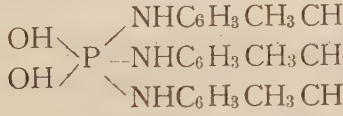
Berechnet:	Gefunden:
C = 69,47 %.	69,49 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1778 gr angewandter Substanz gaben bei einer Temperatur von 17° und einem Barometerstand von 748 mm 12 ccm feuchten N, entsprechend 7,69 % N.

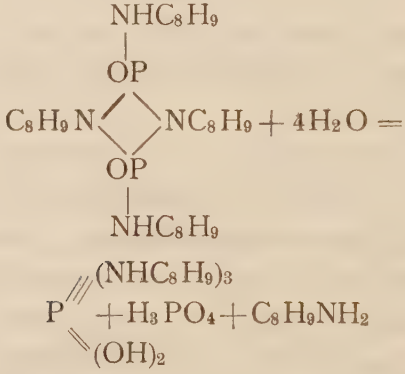
Berechnet:	Gefunden:
N = 7,37 %.	7,69 %.

Pentahydroxyl-Phosphorsäuretriparaxylidid.



Dieser Körper wurde gewonnen, indem ich 10 gr Oxyphosphazo-p-xylol-p-xylid mit dem doppelten Volumen Wasser im Zuschmelzrohr 6 Stunden auf 150°

erhitzte. Er fand sich dann in dem Rohr in Form kleiner Drusen, wohingegen sich die Flüssigkeit rötlich violett gefärbt hatte. Aus Alkohol umkrystallisiert und über Kohle filtriert, bildete er feine nadelförmige Krystalle, die bei 240° zu einer hellen Flüssigkeit schmolzen. Der Körper war entstanden, indem zu einem Doppel-Molekül des Oxyphosphazo-p-xylol-p-xylidid 4 Moleküle Wasser hinzugetreten waren und sich nebenbei Ortho-Phosphorsäure und p-Xylidin gebildet hatten:



Sowohl Phosphorsäure äls auch p-Xylidin konnten im Filtrat nachgewiesen werden.

Das Pentahydroxyl-Phosphorsäuretriparaxylidid ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

Die Lösung reagiert neutral. Es ist ein beständiger Körper; von verdünnten Säuren und Alkalien wird er nicht angegriffen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Kohlenstoffbestimmung:

0,2463 gr angewandter Substanz gaben 0,6062 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 67,11 % C.

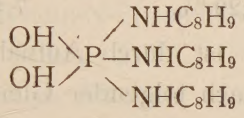
Berechnet:	Gefunden:
C = 67,76 %.	67,11 %.

Phosphorbestimmung:

0,3450 gr angewandter Substanz gaben 0,0861 gr $P_2Mg_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 6,97 % P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 7,29 %.	6,97 %.

Pentahydroxyl-Phosphorsäuretrimetaxylidid.



10 gr Oxyphosphazometaxylolmetaxilidid wurden mit dem doppelten Volumen Wasser im Zuschmelzrohr sechs Stunden auf 150° C. erhitzt. Der Inhalt des Rohres hatte sich etwas dunkler gefärbt und zeigte Drusen von Krystallnadeln. Diese wurden mit Wasser abgespült, getrocknet, in heissem Alkohol gelöst und über Tierkohle gereinigt. Aus heissem Alkohol krystallisierten dann schöne weisse, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 195° C.

Die Elementaranalyse ergab folgende Daten:

Kohlenstoffbestimmung:

0,2135 gr angewandter Substanz gaben 0,531 gr CO_2, entsprechend einem Gehalte von 68,39 % C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,76 %.	68,39 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1903 gr angewandter Substanz gaben bei einem Barometerstand von 752 mm und einer Temperatur von 18° C = 17 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 10,20 % N.

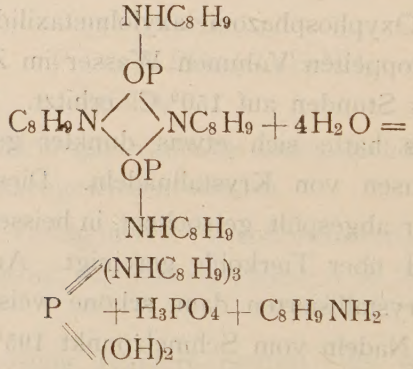
Berechnet:	Gefunden:
N = 9,88 %.	10,20 %.

Phosphorbestimmung:

0,3251 gr angewandter Substanz gaben 0,0862 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 7,41% P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 7,29 %.	7,41 %.

Der Körper ist durch Aufnahme von 4 Molekülen Wasser nach folgender Gleichung entstanden:



$$C_8H_9N\begin{matrix} NHC_8H_9 \\ | \\ OP \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ OP \\ | \\ NHC_8H_9 \end{matrix} + 4H_2O = P\begin{matrix} (NHC_8H_9)_3 \\ \\ (OH)_2 \end{matrix} + H_3PO_4 + C_8H_9NH_2$$

Sowohl Phosphorsäure als auch Xylidin konnten im Filtrat nachgewiesen werden.

Das Pentahydroxyl-Phosphorsäure-tri-m-xylidid ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser

und Äther. Die Lösung reagirt neutral. Es ist ein beständiger Körper, der weder von verdünnten Säuren noch von Alkalien angegriffen wird.

Das Tri-m-Xylidin-N-phosphinoxyd und das Tri-p-Xylidin-N-phosphinoxyl wurden schon von Herbst[1] dargestellt. Sie zeigten mit den Pentahydroxylen einige Ähnlichkeiten, waren aber verschieden in ihren Schmelzpunkten und ihren Löslichkeitsverhältnissen.

Pentahydroxyl-Phosphorsäuretriparaxylidid.

$C_{24}H_{32}N_3O_2P$. Schmp. 240° C.

Nadeln in Drusen. Leicht löslich in Alkohol.

C = 67,76 %.

Tri-p-Xylidin-N-Phosphinoxyd.

$C_{24}H_{30}N_3PO$. Schmp. 247° C. Feine Nadeln.

Schwer löslich in Alkohol. C = 70,76 %.

Pentahydroxyl-Phosphorsäuretrimetaxylidid.

$C_{24}H_{32}N_3O_2P$. Schmp. 195° C.

Seidenglänzende Nadeln. Leichtlöslich in Alkohol.

Tri-m-Xylidin-N-Phosphinoxyd.

$C_{24}H_{30}N_3PO$. Scmp. 198 ° C.

Feine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

---

[1]) Herbst, Inaug.-Diss, Rostock 1895.